	MAILING BY FIRST CLAS (SHIKAWA et al.	S MAIL (37 CFR 1.8)	Docket No. 2003JP307
Serial No. 10/550,110	Filing Date September 19, 2005	Examiner EGWIM, Kelechi Chidi	Group Art Unit 1796
Invention: AUXILIARY	FOR FORMING FINE PATTE	RN AND PROCESS FOR PRODUC	CING THE SAME
NOV 2 4 2008		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
		(Identify type of correspondence) rice as first class mail in an envel	ope addressed to: The
Commissioner of Fate	ino and Trademarks, washington	1, 5.0. 20201 0001 011	(Date)
		MARIA T. SANCH (Typed or Printed Name of Person Mailin  Marie (Signature of Person Mailing Corr	g Correspondence)
	Note: Each paper must ha	ve its own certificate of mailing.	

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平9-244262

(43)公開日 平成9年(1997)9月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
G03F	7/32		•	G03F	7/32		
	7/00	502			7/00	5 0 <b>2</b>	

## 審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平8-83257	(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社
(22)出願日	平成8年(1996)3月12日		東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(5-7)		(72)発明者	桜井 英嘉
			神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1
			本ゼオン株式会社総合関発センター内
		(72)発明者	上野 春夫
			神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1
			本ゼオン株式会社総合開発センター内

# (54) 【発明の名称】 感光性印刷版用水性現像液

# (57)【要約】

【課題】 現像カスの凝集を防ぎ、水質に関係なく現像 速度が速く、画像再現性のバラツキが少ない、感光性印 刷原版現像用の水性現像液を提供する。

【解決手段】 燐酸エステル基含有スチレンブタジエン 共重合体などの親水性ポリマーを含有する感光性印刷原版の裏面を、紫外線露光機を用いて、硬化層の厚さが 1.5mm程度になるように露光し、露光していない面にネガフィルムを密着させて、この面を、前記紫外線露光機を用いて15分間露光し、ネガフィルムをはがし、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2%及びエチレンジアミン四酢酸四ソーダ0.1%水溶液(溶媒は水道水を使用)で未露光部分を除去しし、その後、水道水をジェットノズルを用いて感光性印刷原版に噴き付けた後、送風器を用いて空気を噴き付けて乾燥し、未露光部分が除去された面を前記紫外線露光機を用いて10分間再露光してレリーフ画像を作成する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キレート化剤及び界面活性剤を含有する 水溶液からなることを特徴とする感光性印刷版用水性現 像液。

【請求項2】 印画フィルムを感光性印刷原版に密着させ印画フィルム側から活性光を照射する工程、印画フィルムを剥し、請求項1記載の水性現像液で現像して未露光部分を取り除く工程及び現像された感光性印刷原版に活性光を照射する工程を有することを特徴とする感光性印刷版の製法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性印刷版用の 水性現像液に関する。さらに詳しくは、感光性印刷原版 の未露光部分を取り除きレリーフを形成させるための水 性現像液に関する。

#### [0002]

【従来の技術】感光性印刷版は、印刷原版に印画フィルムを張り合わせ、活性光を照射して、次いで、未露光部分を溶解させまたは掻き取ってレリーフを形成させて得ることができる。未露光部分を取り除く現像においては、界面活性剤、アルカリ金属塩などが溶解した現像液が用いられている。しかし、界面活性剤水溶液などの水性現像液で現像した場合には、未露光部分から取り除かれた現像カスが凝集して、ブラシの刷毛に付着して現像速度を低下させる。また感光性印刷版面に現像カスが固着して画像再現性が低下する。また、界面活性剤等を溶解する水の水質により現像速度が大幅に変化し、画像再現性にバラツキが生じることがある。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、現像カスの 凝集を防ぎ、水質に関係なく現像速度が速く、画像再現 性のバラツキが少ない、感光性印刷原版現像用の水性現 像液を提供することを目的とするものである。本発明者 らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結 果、重金属を含む水質の水を溶媒として用いた水性現像 液では現像速度が極端に低下すること、及びキレート化 剤と界面活性剤との水溶液を現像液として用いることに より、現像速度が速くなり、且つ現像カスの凝集を阻止 できることを見いだし、この知見に基づいて、本発明を 完成するに到ったのである。

### [0004]

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、(1) キレート化剤及び界面活性剤を含有する水溶液からなることを特徴とする感光性印刷版現像用水性現像液が提供される。

【0005】本発明の水性現像液の好適な態様として以下のものが提供される。

(2) キレート化剤が水溶性のものであることを特徴とする前記(1)の水性現像液。

(3) キレート化剤がポリアミノカルボン酸及びこれのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩であることを特徴とする前記(1)の水性現像液。

【0006】(4) 界面活性剤がアニオン性またはノニオン性の界面活性剤であることを特徴とする前記(1)の水性現像液。

(5) 界面活性剤が脂肪酸アルカノールアミドである ことを特徴とする前記(1)の水性現像液。

【0007】また、本発明によれば、(6) 印画フィルムを感光性印刷原版に密着させ印画フィルム側から活性光を照射する工程、印画フィルムを剥し、前記(1)~(5)の水性現像液で現像して未露光部分を取り除く工程及び現像された感光性印刷原版に活性光を照射する工程を有することを特徴とする感光性印刷版の製法が提供される。

【0008】本発明の製法の好適な態様として以下のものが提供される。

- (7)感光性印刷原版が、親水性ポリマー、と光重合性 エチレン性単量体と光重合開始剤とを含有する組成物、 好適にはさらにエラストマーを含有する組成物からなる ものであることを特徴とする前記(6)の製法。
- (8) 親水性ポリマーが燐酸エステル基またはカルボン酸基がペンダント状に結合しているものであることを特徴とする前記(7)の製法。

【0009】(9)エラストマーがスチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体などの熱可塑性エラストマーであることを特徴とする前記(7)の製法。

【0010】(10) 現像された感光性印刷原版に活性 光を照射する工程の前に水性リンス液ですすぐことを特 徴とする前記(6)の製法。

(11) 水性リンス液がキレート化剤を含有する水溶液 であることを特徴とする前記(10)の製法。

【0011】(12) 現像された感光性印刷原版を水性 リンス液ですすぐ工程の後に、すすいだ感光性印刷原版 に空気を吹き付ける工程を行い、その後、空気を吹き付 けた感光性印刷原版に活性光を照射する工程を行うこと を特徴とする前記(6)の製法。

#### [0012]

【発明の実施の形態】本発明の水性現像液は、界面活性 剤及びキレート化剤を含有する水溶液からなるものであ る。

【0013】界面活性剤は、水に溶けて水の表面張力を低下させる作用を示す物質である。具体的には、ラウリン酸ナトリウム、ドルミチン酸ナトリウム、バルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸カリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カリウム、NーアシルーNーメチルグリシン塩、NーアシルーNーメチルーβーアラニン塩、Nーアシルグ

ルタミン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカ ルボン酸塩、アシル化ペプチドなどのカルボン酸塩;ア ルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスル ホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、メラミンスルホン 酸塩のホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エ ステル塩、アルキルスルホ酢酸塩、αーオレフィンスル ホン酸塩、N-アシルメチルタウリンなどのスルホン酸 塩:硫酸化油、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級 高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸 塩、第2級高級アルコールエトキシサルフェート、ポリ オキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、モノ グリサルフェート、脂肪酸アルキロールアマイドの硫酸 エステル塩などの硫酸エステル塩; アルキルエーテルリ ン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩などのリン 酸エステル塩のごときアニオン性界面活性剤;脂肪族ア ミン塩、脂肪族第4級アンモニウム塩、ベンザルコニウ ム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾ リニウム塩のごときカチオン性界面活性剤;カルボキシ ベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタ イン、レシチンのごとき両性界面活性剤:ポリオキシエ チレンアルキルエーテル、単一鎖長ポリオキシエチレン アルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコール エーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテ ル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキ シエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマ リン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエ チレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエ ーテル類;ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステ ル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポ リオキシエチレンスルビトール脂肪酸エステルなどのエ ーテルエステル類;ポリエチレングリコール脂肪酸エス テル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エ ステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコ ール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエス テル類:脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレ ン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、 アルキルアミンオキサイドなどの含窒素化合物のごとき ノニオン性界面活性剤; また、フルオロアルキルカルボ ン酸、N-パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン 酸ジナトリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエ タノールアミドのごときフッ素系界面活性剤や:ポリオ キシエチレンアリルグリシジルノニルフェニルエーテル の硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアリルグリシジ ルノニルフェニルエーのごとき反応性界面活性剤等を挙 げることができる。これら界面活性剤のうち、アニオン 性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤が好適に用い られる。界面活性剤の量は、通常、水溶液濃度で0.0 1~5重量%、好ましくは0.1~2重量%である。

【0014】キレート化剤は、金属イオンと結合してキ

レート化合物を形成する多座配位子を持つ化合物であ り、造塩能をもつ酸性基(カルボン酸基、スルホン酸 基、水酸基など)または配位能をもつ原子団(アミン 類、カルボニル基など)を分子構造中に有するものであ る。具体的には、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレン トリアミン五酢酸、ニトロソ三酢酸、ヒドロキシエチル イミノ二酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ト リエチレントリアミン六酢酸などのポリアミノカルボン 酸及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム 塩;クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グリコール酸、サリ チル酸、マンデル酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシー2ーメチルプロパン酸、ロイシン酸、ジエ トサル酸、ヒドロアクリル酸、リシノレイン酸、グリセ リン酸、タルトロン酸、アセトキシコハク酸、シトラマ ル酸、ブドウ酸、デソキサル酸などのヒドロキシカルボ ン酸及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム 塩:グリオキシル酸、マロンアルデヒド酸、スクシンア ルデヒド酸、ピルビン酸、2-オキソ酪酸、アセト酢 酸、レプリン酸、メソシュウ酸などのオキソカルボン酸 及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩; ジメチルオキシム、オキシン、ジチゾン、アセチルアセ トンなどを挙げることができる。油溶性のキレート化剤 を用いることもできるが、水に易溶なポリアミノカルボ ン酸及びこれのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩 が好適に用いられる。キレート化剤の量は、通常、水溶 液濃度で0.01~10重量%、好ましくは0.05~ 5重量%であり、界面活性剤に100重量部に対して、 通常、2~200重量部である。

【0015】本発明の現像液においては、上記界面活性 剤及びキレート化剤の他に、アルカリ金属の水酸化物、 炭酸塩などの塩基性化合物:鉱酸、キレート化合物を形成しない有機酸などの酸性化合物を配合することができ る。

【0016】本発明の現像液を適用できる感光性印刷原版は特に限定されないが、水により未露光部分が溶解または膨潤するもの(水現像性を示すもの)が好適である。水現像性を示す感光性印刷原版は、通常、親水性ポリマーと光重合性エチレン性単量体と光重合開始剤とを含有する組成物、好適にはさらにエラストマーを含有する組成物からなるものである。

【0017】エラストマーとしては、スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーイソプレンブロック共重合体などの熱可塑性エラストマーが好適に使用される。エラストマーが配合されることにより印刷版の機械的強度バランスと水現像性とが良好になる。

【0018】また親水性ボリマーは、その分子側鎖に、-OH、-COO-、-COOH、 $-NH_2$ 、 $-SO_3-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO(OH)_2$ 、-PO(OH)-、>-PO-、-CNなどの親水基、好適には $-PO(OH)_2$ 、-PO(OH)-、>-PO-のごとき燐酸エステル

基またはカルボン酸基がペンダント状に結合しているものである。親水性ボリマーが配合されていることにより、水性の現像液により印刷原版が溶解または膨潤しやすくなり、ブラシなどの掻き取り手段により印刷原版の形状が崩れるようになる。

【0019】光重合性エチレン性単量体が活性光の照射により、エラストマー及び親水性ポリマーの分子鎖間で交絡的にあるいは橋架け的に重合し印刷原版を硬化させ、現像液によって形状が崩れなくなる。

【0020】光重合開始剤は活性光を照射することによりラジカルを発生するものであり、具体的にはジアセチル、ベンジル等のαージケトン;ベンゾイン、ピバロイン等のアシロイン;ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル;アントラキノン、1,4ーナフトキノン等の多核キノン;などが挙げられる。

【〇〇21】本発明の水性現像液は以下の様にして使用 される。先ず、印画フィルムを感光性印刷原版に密着さ せ印画フィルム側から活性光を照射する。印画フィルム は、印刷版にレリーフされるパターンを印刷したもので あり、通常、露光部分が凸画像部に未露光部分が凹画像 部になるのでそれに対応して必要なパターンを印刷して おく。印画フィルムを密着させる前に、感光性印刷原版 の裏面に活性光を照射することが好ましい。裏面を露光 することにより印刷原版の強度が増し、操作中に印刷原 版が変形したりすることがなくなる。なお、印刷原版に は形状を保持するためにベースフィルムとカバーフィル ムが印刷原版を挟んで密着積層されているので、印画フ ィルム側からの露光前に前記フィルムを剥すことが好ま しい。フィルムが積層された状態で露光すると活性光が フィルム部で散乱、吸収されて、活性光が十分に感光性 印刷原版に到達しなくなる。裏面露光をした印刷原版の 表面に印画フィルムを密着して取り付ける。隙間が空い ていると画像が不鮮明になりまたは歪みが生じる。活性 光の照射方法は特に限定されない。通常、高圧水銀灯、 ハロゲンランプ、紫外線ランプなどの照明器具を用いて 行う。活性光としては、通常320~400 nmの波長 のものが用いられる。活性光を照射することにより印画 フィルムのパターンに従って印刷原版の露光部分が硬化 する。次いで、本発明の水性現像液を前記活性光を照射 した後の印刷原版に接触させ、ブラシなどを用いて擦り 現像する。活性光の未露光部分は硬化していないので、 水性現像液が接触すると、原版を構成する感光性組成物 の未露光部分が溶解または膨潤して、掻き取れるように なる。本発明の水性現像液は、通常5~80℃の温度の

【0022】現像後、感光性印刷原版は、全体を硬化させるために活性光が照射される。活性光を照射する際に、現像かすが感光性印刷原版の上面に残っていると、そのかすが活性光により硬化し印刷版面に固着し、像の

再現性が低下する。そこで、本発明の製法においては、 現像後、感光性印刷原版を水性リンス液ですすぐことが 好ましい。水性リンス液ですすぐ方法は特に限定されな いが、水性リンス液をジェットノズルなどを用いて感光 性印刷原版に噴き付けてすすぐと現像カスなどを効率的 に除去でき好ましい。水性リンス液としては、通常、水 道水、工業用水、地下水などの水、好適には、キレート 化剤を水に溶解したキレート化剤水溶液が挙げられる。 キレート化剤水溶液を用いることにより現像カスの粘着 性が低下し版面への固着が効果的に防止できる。キレー ト化剤は前記水性現像液に用いることができるものと同 様のものが挙げられる。

【0023】さらに送風器を用いて感光性印刷原版上面に空気を吹き付けて、印刷原版表面の水を切り、さらに現像かすを吹き飛ばすことが好ましい。水泡などが感光性印刷原版の版面に残っていると、活性光が散乱し露光むらを生じ画像再現性が低下するからである。加熱による水切り手段を採用することもできるが加熱による手段では印刷原版の寸法に誤差を生じるおそれがある。また室温下に放置しておいてもよいが、乾燥に時間を要し且つ水泡の後が残り露光むらの原因となる。

【0024】前記の工程に置ける裏面露光及び印画フィルムを密着させての露光によって印刷原版はある程度硬化しているが、一部に未硬化の部分がある。未硬化部分を残したまま印刷すると、レリーフパターンが欠けたり、画像に歪みが生じたりする。そこで、未硬化部分を完全に硬化させるために印刷原版に再度活性光を照射することが好ましい。

# [0025]

【実施例】実施例を示し本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0026】参考例1

スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体40重量部、燐酸エステル基含有スチレンブタジエン共重合体60重量部、液状ポリブタジエン50重量部、2,6ージーセーブチルーpークレゾール0.2重量部をニーダーを用いて150℃で均元になるまで混練した後、ニーダー温度を120℃に下げ、1,6ーへキサンジオールジアクリレート10重量部、1,6ーへキサンジオールジメタクリレート10重量部、ベンゾインメチルエーテル3重量部及びメチルハイドロキノン0.02重量部を添加してさらに混練し感光性組成物を得た。この感光性組成物をスペーサー厚み3mmで、上下が開口した枠金型に入れ、枠金型の開口部の上下に厚さ0.1mmのポリエステルフィルムを被覆し、プレス加工機を用いて110~130℃、150kgfで加熱加圧後、冷却して、総厚み3mmの感光性印刷原版を得た。

#### 【0027】参考例2

参考例1で使用した燐酸エステル基含有スチレンブタジ

エン共重合体に代えてカルボキシル基含有スチレンブタ ジエン共重合体を用いた他は参考例1と同様にして感光 性印刷原版を得た。

## 【0028】比較例1

参考例1で得られた感光性印刷原版の裏面を、紫外線露 光機(日本電子精機製JE-A2-SS型)を用いて、 硬化層の厚さが1.5mm程度になるように露光した。 この露光により裏面を被覆していたポリエステルフィル ムが接着固定される。次に、露光していない面(表面) のポリエステルフィルムをはがし、再現性評価用のネガ フィルムを表面に密着させて、この面を、前記紫外線路 光機を用いて15分間露光した。ネガフィルムをはが し、温度50℃のポリオキシエチレンノニルフェニルエ ーテル2%水溶液(溶媒は水道水を使用)で未露光部分 を除去した。未露光部分の除去速度(現像速度)は0. 03mm/分であった。その後、70℃で20分間乾燥 し、未露光部分が除去された面を前記紫外線露光機を用 いて10分間再露光してレリーフ画像を作成した。レリ 一フ画像を形成した感光性印刷版を印刷機のドラムに取 付、印刷を行った。印刷版面には現像かすが多数固着し ていた。印刷初期段階に於てインキが感光性印刷版に馴 染まないために弾きによるまた現像かすによる画像再現 性の低下が見られた。印刷枚数が増えると感光性印刷版 がインキに馴染みまた現像かすが次第に取れていくので 画像再現性が改善されていくが、完全な画像再現性は得 られなかった。

# 【0029】実施例1

参考例1で得られた感光性印刷原版の裏面を、紫外線露光機(日本電子精機製JE-A2-SS型)を用いて、硬化層の厚さが1.5mm程度になるように露光した。次に、露光していない面(表面)のポリエステルフィルムをはがし、再現性評価用のネガフィルムを表面に密着させて、この面を、前記紫外線露光機も用いて15分間露光した。ネガフィルムをはがし、温度50℃のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2%及びエチレンジアミン四酢酸四ソーダ0.1%水溶液(溶媒は水道水を使用)で未露光部分を除去した。現像速度は0.14mm/分であった。その後、水道水をジェットノズルを用いて感光性印刷原版に噴き付けた後、送風器を用いて空気を噴き付けて乾燥し、未露光部分が除去された面を前記紫外線露光機を用いて10分間再露光してレリーフ

画像を作成し感光性印刷版を得た。レリーフ画像を形成 した感光性印刷版を印刷機のドラムに取付、印刷を行っ た。現像カスが若干固着しているものの、凸画像部の乱 れが低減された。

## 【0030】実施例2

実施例1で用いたポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2%及びエチレンジアミン四酢酸四ソーダ0.1%水溶液の代わりに脂肪酸アルカノールアミド2%及びニトロソ三酢酸二ソーダ0.2%水溶液(溶媒は水道水を使用)を用いた他は実施例1と同様にして感光性印刷版を得た。現像速度は0.17mm/分であった。また、現像カスの固着は全くなく、画像再現性の低下はなくなった。

# 【0031】実施例3

実施例1で用いたポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2%及びエチレンジアミン四酢酸四ソーダ0.1%水溶液の代わりに脂肪酸アルカノールアミド1.5%及び酒石酸0.2%水溶液(溶媒は水道水を使用)を用いた他は実施例1と同様にして感光性印刷版を得た。現像速度は0.14mm/分であった。また、現像カスの固着は全くなく現像カスによる画像再現性の低下はなくなった。

### 【0032】実施例4

参考例2で得られた感光性印刷原版を用いた他は実施例 1と同様にして感光性印刷版を得た。現像速度は0.0 9mm/分であった。

### 【0033】 実施例5

実施例1において用いたポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2%及びエチレンジアミン四酢酸四ソーダ 0.1%水溶液の代わりにジオクチルスルホコハク酸ソーダ1.5%及び酒石酸0.2%水溶液(溶媒は水道水を使用)を用いた他は実施例1と同様にして感光性印刷版を得た。現像速度は0.1·2mm/分であった。また、現像カスの固着は全くなく現像カスによる画像再現性の低下はなくなった。

### [0034]

【発明の効果】本発明の水性現像液を用いることによって、感光性印刷版の現像速度が速くなる。また、現像かす及び感光性印刷版表面の粘着性が低減し、現像かすが印刷版面に固着するのが防止され、画像再現性の低下が阻止される。